

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Dezember 2005 (01.12.2005)

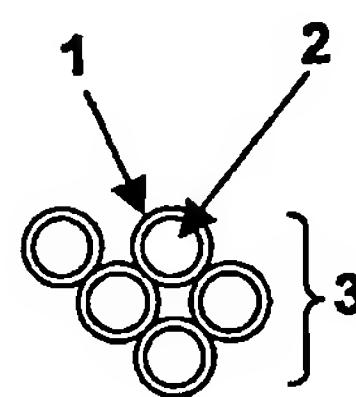
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/113689 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 3/10,
C09J 163/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/052303
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2005 (19.05.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
04102229.4 19. Mai 2004 (19.05.2004) EP
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): FINTER, Jürgen [DE/CH]; Zeunerstrasse 3, CH-8037 Zürich (CH). BLANK, Norman [DE/CH]; Langhaldenstrasse 7E, CH-8803 Rüschlikon (CH).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
- mit internationalem Recherchenbericht
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FILLER MATERIAL, ESPECIALLY FOR FILLING CAVITIES, ESPECIALLY OF STRUCTURAL ELEMENTS, METHOD OF PRODUCTION AND STRUCTURAL ELEMENT

(54) Bezeichnung: FÜLLMATERIAL, INSbesondere ZUM FÜllen VON HOHlräumen INSbesondere VON STRUKTURELEMENTEN, HERstellungsverFAHREN UND STRUKTURELEMENT



(57) Abstract: The invention relates to a filler material, especially for filling cavities, especially of structural elements, to a method of production and to a structural element. The inventive filler material comprises particles that are coated with a reactive duroplast, whereby the reactive duroplast is non-viscous at room temperature when not yet reacted.

WO 2005/113689 A1

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Füllmaterial, insbesondere zum Füllen von Hohlräumen insbesondere von Strukturelementen, und ein Herstellungsverfahren sowie ein Strukturelement vorgeschlagen, wobei das Füllmaterial Teilchen umfasst, die mit einem reaktiven Duroplasten beschichtet sind, wobei der reaktive Duroplast bei Raumtemperatur im unreaktierten Zustand nicht flüssig ist.

Füllmaterial, insbesondere zum Füllen von Hohlräumen insbesondere von Strukturelementen, Herstellungsverfahren und Strukturelement

10

Technisches Gebiet

- 15 Die Erfindung betrifft ein Füllmaterial, insbesondere zum Füllen von Hohlräumen insbesondere von Strukturelementen, wobei das Füllmaterial Teilchen umfasst, die mit einem reaktiven Duroplasten beschichtet sind. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Füllmaterials, insbesondere ein erfindungsgemässes Füllmaterial, wobei
- 20 Teilchen mit einem reaktiven Duroplasten beschichtet werden. Ferner betrifft die Erfindung ein Strukturelement mit einem Hohlraum.

Stand der Technik

25

- In der Fertigung sowohl von Fahrzeugen als auch von Containern wird gefordert, dass tragende Metallteile zugleich leicht sind und eine hohe Steifigkeit bzw. Festigkeit aufweisen. In vielen Fällen kann dieses Ziel erreicht werden, indem Metallteile beispielsweise in Sandwichbauweise konzipiert werden und die Hohlräume mit einem porösen Material wie zum Beispiel Schaumstoffen ausgefüllt werden. Solche Sandwichs werden hergestellt durch Verkleben eines Schaumkerns mit zwei Metalldeckschichten oder durch
- 30

Ausschäumen mit zum Beispiel einem PUR-Reaktionsharzsystem. Neben solchen Kunststoffschaumen sind auch Metallschäume allgemein bekannt, wobei diese den Vorteil aufweisen, eine höhere Energieaufnahme bei Verformung zu haben.

5

Weiterhin ist allgemein bekannt, ein verstärkendes Füllmaterial für einen Hohlraum dadurch zu erhalten, dass der Hohlraum durch Schüttung mit Hohlkugeln gefüllt wird, verschlossen wird und anschliessend mit einem niederviskosen Klebstoff gefüllt wird, wobei der Klebstoff die Zwischenräume

10 ausfüllt und anschliessend härtet. Nachteilig hierbei ist insbesondere, dass ein solcher Hohlraum dicht verschlossen werden muss, um ein Auslaufen des Klebers zu verhindern.

Ferner ist allgemein bekannt, dass Füllstoffteilchen in einer Wirbelschicht mit 15 einem Epoxidharzsystem durch Sprühen beschichtet werden. Nachteilig hierbei ist, dass das Epoxidharzsystem so niederviskos sein muss, dass es durch Sprühen applizierbar ist. Gleichzeitig muss das Epoxidharzsystem jedoch eine so hohe Reaktivität aufweisen, dass es unter Bedingungen der Wirbelschicht in der Hitze auf der Kugeloberfläche rasch polymerisiert. Ist es 20 daher in diesem Fall gewünscht, dass nach der Verwirbelung auf der Kugeloberfläche ein teilvernetzter Überzug vorliegt, der darüber hinaus gut haftet und mechanisch belastbar ist, wird es immer aufwändiger, dass der Überzug bei erhöhter Temperatur noch genügend sinterbar und reaktionsfähig ist.

25

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein Füllmaterial, ein Verfahren zur
5 Herstellung eines Füllmaterials und ein Strukturelement bereitzustellen, die die
Nachteile des Standes der Technik vermeiden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Füllmaterial, insbesondere zum Füllen von
Hohlräumen insbesondere von Strukturelementen, wobei das Füllmaterial
10 Teilchen umfasst, die mit einem reaktiven Duroplasten beschichtet sind, wobei
der reaktive Duroplast bei Raumtemperatur im unreagierten Zustand nicht
fliesst. Die Aufgabe wird weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung eines,
insbesondere erfindungsgemäßen, Füllmaterials gelöst, wobei Teilchen mit
15 einem reaktiven Duroplasten beschichtet werden. Erfindungsgemäß ist es
daher einerseits möglich, dass das Füllmaterial ohne aufwändige konstruktive
Massnahmen derart in Hohlräume von Strukturelementen eingebracht werden
kann, dass ein Auslaufen von Füllmaterial verhindert wird, und andererseits,
dass das Duroplastsystem – beispielsweise ein Epoxidharzsystem – nicht
20 einerseits niederviskos und gleichzeitig vergleichsweise hoch reaktiv sein
muss.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den
Unteransprüchen.

25

Kurze Beschreibung der Zeichnung

30

Im folgenden werden anhand der Zeichnungen Ausführungsbeispiele der
Erfindung näher erläutert. Gleiche Elemente sind in den verschiedenen Figuren
mit den gleichen Bezugszeichen versehen.

- In Figur 1 ist eine Mehrzahl von Füllmaterialteilchen des erfindungsgemässen Füllmaterials 3 dargestellt, wobei die Füllmaterialteilchen aus Teilchen 2 –
5 insbesondere Hohlkörperteilchen – gebildet sind, die mit einem Duroplasten 1 im wesentlichen vollständig umgeben sind.

In Figur 2 ist ein Strukturelement 4 dargestellt, das einen Hohlraum aufweist, der mit dem Füllmaterial 3 gefüllt ist.

10

Es sind nur die für das unmittelbare Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt.

15

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen für Duroplaste 1 bzw.
20 Duroplastmaterialien 1, insbesondere aus Epoxidharzformulierungen, mit einem latenten Härter – insbesondere einem thermischen Härter –, die vorzugsweise mit zum Beispiel reaktiven flüssigen Elastomeren schlagzäh modifizierte Epoxidharzsysteme bilden, die bei Raumtemperatur im unreagierten Zustand nicht fliessen, d.h. die bei Raumtemperatur eine
25 genügend hohe Viskosität von typischerweise über 1000 Pas, bevorzugt über 2000 Pas und besonders bevorzugt über 3000 Pas aufweisen. Solche Formulierungen werden bei erhöhter Temperatur oder bei Zimmertemperatur vorzugsweise mit einem Zentrifugalmischer auf die Hohlkugeln, d.h. auf die Teilchen 2, aufgebracht. Überraschenderweise wird hierbei erfindungsgemäss
30 eine homogene bzw. gleichmässige Beschichtung der Teilchen bzw. der Kugeln mit dem Duroplasten 1 erzielt. Je nach Viskosität können die beschichteten Kugeln eine gewisse Klebrigkeit aufweisen. Werden nicht klebrige Beschichtungen gewünscht, so können die Beschichtungen mit einem

trockenen Pulver bestäubt werden oder durch Zugabe eines zweiten, nicht latenten Härters unmittelbar vor der Beschichtung teilweise vernetzt werden.

- 5 Bevorzugt ist vorgesehen, dass die Teilchen hohl sind, bevorzugt als Hohlkugeln ausgebildet sind und besonders bevorzugt im wesentlichen gleichmässig beschichtet sind. Dadurch, dass die Teilchen in ihrem Inneren hohl sind, ist es möglich, das Füllmaterial besonders leicht zu machen. Hierdurch ist es möglich, Strukturelementen zum einen eine grosse Stabilität
- 10 zu verleihen, ohne dass dies jedoch mit einer übermässigen Gewichtszunahme verbunden ist. Wenn die Teilchen als Kugeln – insbesondere als Hohlkugeln – ausgebildet sind, ist deren mit dem Duroplastmaterial zu beschichtende Oberfläche vergleichsweise gering und auch deren Stabilität gegen einwirkende Kräfte vergleichsweise gross.
- 15 Weiterhin ist vorgesehen, dass der Duroplast bei Raumtemperatur im wesentlichen unbegrenzt lagerstabil ist und insbesondere schlagzäh modifiziert ist. Hierdurch ist es möglich, das Duroplastmaterial lange zu lagern und eine logistisch vergleichsweise wenig aufwändige und damit kostengünstige
- 20 Herstellung des Füllmaterials zu gewährleisten. Hierdurch ist es erfindungsgemäss nicht oder nur zu einem sehr geringen Grade notwendig, dass während der Beschichtung der Teilchen mit dem Duroplasten eine merkliche Vernetzung stattfindet. Der Hauptteil der Vernetzung des Duroplasten kann dann im Rahmen der vollständigen Aushärtung in einem
- 25 Hohlraum eines Strukturelementes erfolgen, in den die zu beschichteten Teilchen eingefüllt wurden. Diese Aushärtung erfolgt z.B. in der Automobilindustrie so, dass die beschichteten Teilchen entweder vor der KTL (Katodische Tauch-Lakierung) in den Hohlraum eingebracht und im Rohbauofen gehärtet, oder nach der KTL in den Hohlraum eingebracht und im
- 30 Lackofen gehärtet werden. Hierdurch ist es weiterhin vorteilhaft möglich, dem Material des Duroplasten und damit dem „gefüllten“ Strukturelement eine grössere Stabilität zu verleihen.

Als Duroplastsysteme sind besonders schlagzäh modifizierte einkomponentige Epoxidharzsysteme geeignet, die bei Raumtemperatur im unvernetzten Zustand lagerstabil sind und bei Raumtemperatur eine genügend hohe

- 5 Viskosität von typischerweise über 1000 Pas, bevorzugt über 2000 Pas und besonders bevorzugt über 3000 Pas aufweisen. Sie bestehen typisch aus Mischungen von sog. Festharzen oder Addukten (d.h. mit Diphenolen oder Dicarbonsäuren zu bei Raumtemperatur festen Diglycidylethern vorverlängerten Diglycidylethern von Diphenolen) mit flüssigen
- 10 Diglycidylethern, Zähigkeitsverbesserer wie Thermoplasten z. B. Poly-p-phenylenoxid, Polyalkylenoxidglycidylether oder reaktiven Flüssigkautschuken und Füllstoffen. Typische Molekulargewichte der Festharze oder Addukte liegen im Bereich 800 – 10'000 Dalton, bevorzugt 900 – 8000 Dalton. Als Härter werden vorzugsweise latente Härter wie Dicyandiamid oder andere
- 15 substituierte Harnstoffe eingesetzt, die bei Temperaturen ab 160 °C die Vernetzungsreaktion ermöglichen. Es ist auch möglich, zusätzlich zu latenten Härtern übliche Epoxidhärter wie Polyphenole, Mercaptane, Amine oder Carbonsäuren, bzw. Carbonsäureanhydride, unmittelbar vor der Beschichtung zu dem Klebersystem zu geben und eine teilweise Vernetzung des Überzugs
- 20 zu erreichen. Außerdem ist möglich, unmittelbar vor dem Beschichtungsvorgang dem Klebersystem zusätzlich Diisocyanate zuzugeben und so eine Vorvernetzung über die β-Hydroxygruppen der Epoxidaddukte zu erreichen. Die zusätzliche Vorvernetzung führt zu höheren Molekulargewichten, damit zu einer Erhöhung der Glastemperatur und einer
- 25 Verminderung der Klebrigkeit. Derartige Systeme sind klebfrei, wenn die Glastemperatur der unvernetzten und vorvernetzten Kleberschicht grösser als 30 °C ist.

Die Beschichtung wird vorzugsweise möglichst dünn gewählt, insbesondere

- 30 bei Leichtbauanwendungen. Der Gewichtsanteil des Klebstoffes im Verhältnis zur Kugel liegt bei 5 bis 80%, bevorzugt bei 20 bis 50% und insbesondere bei 30%. Die Dicke der Beschichtung liegt bei 2 bis 200 µm, bevorzugt bei 5 bis 100 µm, besonders bevorzugt bei 10 bis 80 µm und insbesondere bei 50 µm.

Ferner ist vorgesehen, dass die beschichteten Teilchen Füllmaterialteilchen bilden, die eine klebrige oder eine trockene Oberfläche aufweisen. Die beschichteten Kugeln bzw. die beschichteten Teilchen können je nach

- 5 Viskosität des Duroplasten eine gewisse Klebrigkeit aufweisen, was insbesondere für das Füllen von Hohlräumen von Strukturelementen aufgrund der dann möglichen Haftung an der Innenwandung vorteilhaft sein kann. Es ist jedoch erfindungsgemäss für andere Anwendungen durchaus ebenfalls vorteilhaft, dass die beschichteten Teilchen nicht klebrig sind. Ist dies der Fall,
- 10 ist es erfindungsgemäss möglich, dass die Beschichtung mit einem trockenen Pulver bestäubt wird. Das trockene Pulver kann erfindungsgemäss angewendet werden, um die Klebrigkeit bzw. Haftung der Beschichtung einzustellen.
- 15 Weiterhin ist vorgesehen, dass die Füllmaterialteilchen mit einem Pulver bestäubt sind, wobei das Pulver insbesondere Thermoplastpulver und/oder ein latenter Härter des Duroplasten und/oder ein inerter Füllstoff ist. Die Verwendung eines Thermoplastpulvers hat den Vorteil, dass es einen Beitrag zur Zähigkeit leisten kann. Dies ist bei der Verwendung von
- 20 Poly(vinylbutyral)pulver und/oder von Polyamidpulver möglich. Neben Thermoplastpulvern sind auch pulverförmige Mineralien oder Füllstoffe wie beispielsweise Calciumcarbonate, Wollastonite, Quarzmehle oder pyrogene Kieselsäure möglich. Das Pulver kann ausschliesslich oder kombiniert mit anderen Stoffen auch einen – insbesondere mikronisierten, festen und latenten
- 25 – Härter, wie beispielsweise Dicyadiamid, aufweisen. Vorzugsweise ist es bei dieser Ausführungsform vorgesehen, einen Teil des Härters der Formulierung des Duroplasten beizugeben, während der Rest des Härters in Form eines Pulvers aufgestäubt wird. Ferner ist es erfindungsgemäss ausschliesslich oder kombiniert mit einem oder mehreren anderen Stoffen möglich, dass als zur
- 30 Bestäubung vorgesehenes Pulver ein organischer oder mineralischer Füllstoff verwendet wird.

Bevorzugt wird die Beschichtung der Teilchen mit dem Duroplasten erfindungsgemäss in einem Zentrifugalmischer vorgenommen. Bei einem solchen Zentrifugalmischer bewirkt die Drehung eines Armes mit hoher Geschwindigkeit in eine erste Richtung kombiniert mit der Drehung eines an

- 5 dem Arm befestigten Korbs in die Gegenrichtung (daher die Bezeichnung „Duale Asymmetrische Zentrifuge“), dass eine sehr starke und äusserst schnelle Durchmischung der in der Maschine befindlichen Materialien stattfindet, auch wenn die Viskosität beispielsweise des duroplastischen Materials vergleichsweise gross ist, insbesondere über einen Wert hinausgeht,
- 10 bei dem ein Sprühen des Materials möglich wäre. Die Viskosität kann über die Temperatur eingestellt werden, vorteilhafterweise wird das Klebstoffsyste soweit erwärmt, bis die Viskosität 20 - 50 Pas beträgt.

15

Im folgenden werden vier Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1: Beschichtete Kugeln, klebrige Oberflächen, Harzsystem (SikaPower® 496/3).

20

Jeweils wurden Hohlkugeln aus Stahl mit Durchmesser 3,2 mm und der Schüttdichte 0,36 g/ml verwendet. Als Beschichtung wurde ein kommerzieller Strukturkleber SikaPower® 496/3 als Duroplast 1 für die Beschichtung eingesetzt. Unter Annahme einer homogenen Beschichtung der Kugeln

- 25 werden für verschiedene Klebstoffmengen folgende Schichtdicken auf den Kugeln erwartet:

Gewichtsprozent Klebstoff	Berechnete Schichtdicke der Beschichtung/Klebstoffschicht in µm
10	12
20	30
30	50

Kugeln und Klebstoff (Gesamtmenge 70 g) wurden in einem Becher eingewogen und auf 80°C erhitzt. Die Beschichtung erfolgte in einem Speedmixer DAC 150 FV (Zentrifugalmischer des Herstellers Hauschild). Man erhält homogen beschichtete leicht klebrige Kugeln, die sich gut fördern
5 lassen. Die leicht klebrigen Kugeln wurden in eine mit Trennmittel behandelte zylindrische Form als Beispiel für einen Hohlraum eines Strukturelements gegeben und bei 180°C 30 min ausgehärtet. Man erhält einen steifen Zylinder.

Einzelne ausgehärtete Kugeln wurden zerschnitten, die Schichtdicken wurden
10 bei 200-facher Vergrösserung ausgemessen. Die Beschichtung erwies sich als homogen und entsprach der berechneten Schichtdicke.

15 **Beispiel 2:** Beschichtete Kugeln, trockene Oberflächen, Zähmodifiziertes Epoxidharz-System, bestäubt mit Butvar.

Duroplast bzw. Klebstoff und Verarbeitungsweise wie in Beispiel 1. Das Beispiel mit 30 Gew.-% Klebstoff (70 g Gesamtgewicht) wurde wiederholt.
20 Unmittelbar nach der Beschichtung wurden die Kugeln mit 5 g Polyvinylbutyral Movital 60HH bestäubt. Man erhält rieselfähige Kugeln. In eine Zylinderform eingebracht, wird nach Aushärtung bei 180°C für 30 min ein steifer Zylinder erhalten.

25

Beispiel 3: Beschichtete Kugeln, Zähmodifiziertes Epoxidharz-System

Ein reaktiver zähmodifizierter Epoxidklebstoff wurde hergestellt durch Mischen
30 von 100g eines Adukts aus Bisphenol-A-diglycidylether mit dimerer Fettsäure (Epoxidwert 2,8 Epoxidäquivalente/kg) mit 100g festem Epoxidharz (GT 7004, Hersteller Vantico AG, Epoxidwert 1,4 Epoxidäquivalente/kg) und 50g flüssiges Epoxidharz (GY 250, Hersteller Vantico) bei 90°C in einem Planetenmischer.

Zu der homogenen Mischung werden 125g eines reaktiven Polyols (Polyol mit Epoxidendgruppen), 130g Leichtfüllstoff (Extendospheres, zur Herabsetzung der Dicht des Duroplasten) und 6,5g pyogene Kieselsäure (Cabosil TS 720, Hersteller Cabot) sowie 12,2g Dicyandiamid gegeben.

5

Das reaktive Polyol mit Epoxidendgruppen wurde wie folgt hergestellt:
200g PolyTHF 2000 (PTMEG, Polytetramethylene ether glycol, 2000 g/mol
Molekulargewicht), OH-Zahl 57,5 mg/g KOH wurden 30 Minuten unter

Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 47,5g IPDI (isophorone

- 10 diisocyanate) und 0,04g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde
unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3,6% nach 2,5
Stunden geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3,7 %). Anschliessend wurden
123,7 g des Trimethylolpropanglycidylethers (enthält etwa 50% als
monohydroxylhaltiges Epoxid) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum
15 weitergerührt bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3 Stunden unter 0,1%
gesunken war.

Mit dem Klebstoff werden T-Peel und Zugscherprüförper hergestellt und bei
180°C für 30 min ausgehärtet. Man erhält folgende mechanische Werte:

20

Zugfestigkeit (MPa)	22,4
Elongation (%)	4,75
E-Modul (MPa)	1396
T-Peel (N/mm)	5,05

- Nach der Hinzufügung des solchermassen hergestellten Duroplasten zu den
Teilchen werden Kugeln (Füllstoffteilchen) erhalten, die in unausgehärtetem
Zustand eine schwach klebrige Oberfläche aufweisen. Hierzu werden die
25 Hohlkörper bzw. die Teilchen, insbesondere Stahl-Hohlkugeln, wie bei Beispiel
1 und 2 beschrieben, mit dem Duroplasten im Zentrifugalmischer gemischt und
damit beschichtet.

Beispiel 4: Beschichtete Kugeln, trockene Oberflächen, Zähmodifiziertes Epoxidharz-System, bestäubt mit inertem Füller.

- 5 Der Duroplast bzw. der Klebstoff in Beispiel 3 wurde mit 6,1 g Dicyandiamid hergestellt. 49 g Stahlkugeln bzw. Stahlhohlkugeln und 21 g Klebstoff wurden im Speedmixer zu beschichteten Kugeln umgesetzt, dann wurden die Kugeln, d.h. die Füllmaterialteilchen, mit 250 mg Dicyandiamid in 1 g pyrogener Kieselsäure bestäubt. Man erhält trockene beschichtete Kugeln.

Bezugszeichenliste

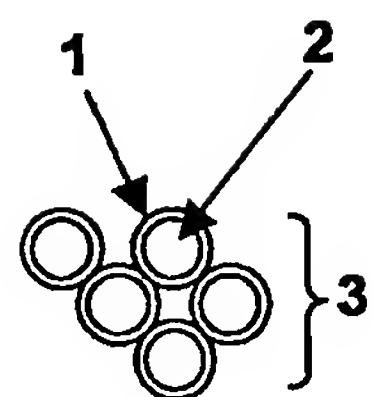
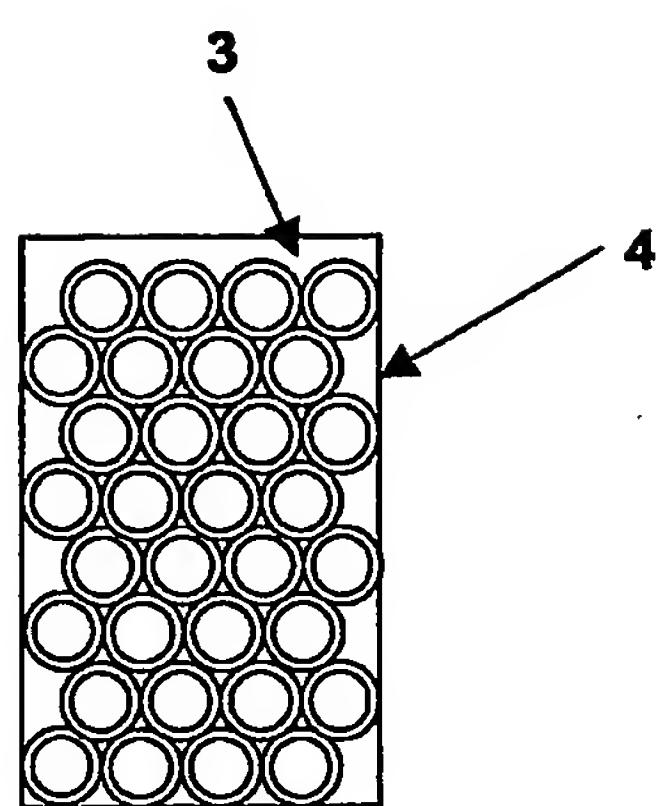
- 1 Duroplast
- 2 Teilchen
- 5 3 Füllmaterial
- 4 Strukturelement

Patentansprüche

- 5 1. Füllmaterial (3), insbesondere zum Füllen von Hohlräumen insbesondere von Strukturelementen, wobei das Füllmaterial (3) Teilchen (2) umfasst, die zumindest zum Teil mit einem reaktiven Duroplasten (1) beschichtet sind,
dadurch gekennzeichnet, dass der reaktive Duroplast (1) bei
10 Raumtemperatur im unreagierten Zustand nicht fliesst.
2. Füllmaterial (3) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der reaktive Klebstoff im unreagierten Zustand bei Raumtemperatur eine Viskosität von über 1000 Pas, bevorzugt über 2000 Pas und besonders
15 bevorzugt über 3000 Pas aufweist.
3. Füllmaterial (3) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Beschichtung der Teilchen (2) bei 2 bis 200 µm, bevorzugt bei 5 bis 100 µm, besonders bevorzugt bei 10 bis 80 µm und
20 insbesondere bei 50 µm liegt.
4. Füllmaterial (3) nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen (2) hohl sind, bevorzugt als Hohlkugeln ausgebildet sind.
25
5. Füllmaterial (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen (2) im wesentlichen gleichmäßig beschichtet sind.
- 30 6. Füllmaterial (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Duroplast (1) ein Epoxidharzsystem ist

7. Füllmaterial (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Duroplast (1) bei Raumtemperatur im wesentlichen unbegrenzt lagerstabil ist und insbesondere schlagzäh modifiziert ist.
5
8. Füllmaterial (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichteten Teilchen Füllmaterialteilchen bilden, die eine klebrige oder eine trockene Oberfläche aufweisen.
- 10 9. Füllmaterial (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Glastemperatur des unvernetzten und vorvernetzten Duroplasten grösser als 30 °C ist.
10. Füllmaterial (3) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichteten Füllmaterialteilchen mit einem Pulver bestäubt sind, wobei das Pulver insbesondere Thermoplastpulver und/oder ein latenter Härter des Duroplasten und/oder ein inerter Füllstoff ist.
15
- 20 11. Verfahren zur Herstellung eines Füllmaterials (3), insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 10, wobei Teilchen (2) mit einem reaktiven Duroplasten (1) beschichtet werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung der Teilchen (2) mit dem Duroplasten (1) in einem Zentrifugalmischer vorgenommen wird.
25
12. Verfahren zur Herstellung eines Füllmaterials (3), insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 10, wobei Teilchen (2) mit einem reaktiven Duroplasten (1) beschichtet werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des reaktiven
30 Duroplasten (1) während dem Mischprozess so erhöht wird, dass die Viskosität des Duroplasten 20 - 50 Pas beträgt.

13. **Strukturelement (4) mit einem Hohlraum, wobei der Hohlraum wenigstens teilweise mit einem Füllmaterial (3) nach einem der Ansprüche 1 bis 10 gefüllt ist, wobei das Füllmaterial (3) insbesondere ausgehärtet ist.**

**Fig. 1****Fig. 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/052303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C3/10 C09J163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09C C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 539 672 A (EMERY I. VALYI) 10 November 1970 (1970-11-10) column 1, line 70 - column 2, line 38 column 3, lines 2-26 column 3, lines 63-72; examples I,II	1,11,13
X	GB 753 164 A (DONALD BEAUVOIS ALEXANDER; HENRY THOMAS CHAMBERLAIN; JOHN FRANCIS MANN) 18 July 1956 (1956-07-18) page 1, lines 15-29 page 2, line 59 - page 3, line 18; claims; examples	1,11,13
X	US 3 753 500 A (VOEGELI D,US) 21 August 1973 (1973-08-21) column 1, lines 48-62 column 2, line 52 - column 3, line 47 column 4, lines 35-43; examples	1,11,13
-/-		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2005

Date of mailing of the international search report

27/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, TX. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Komenda, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/052303

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 929 191 A (GRAHAM ET AL) 30 December 1975 (1975-12-30) column 3, lines 15-61; figures column 5, lines 16-33 column 8, lines 38-54; table I ----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31 August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 026692 A (UBE NITTO KASEI CO LTD), 25 January 2000 (2000-01-25) abstract ----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 294 (C-0732), 26 June 1990 (1990-06-26) & JP 02 092880 A (NDC CO LTD), 3 April 1990 (1990-04-03) abstract -----	1,11,13 1,13 1,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/052303

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3539672	A	10-11-1970	CH DE FR GB JP SE	550626 A 1942392 A1 2016242 A5 1225480 A 49027922 B 348660 B		28-06-1974 26-02-1970 08-05-1970 17-03-1971 22-07-1974 11-09-1972
GB 753164	A	18-07-1956	GB	883153 A		22-11-1961
US 3753500	A	21-08-1973		NONE		
US 3929191	A	30-12-1975	AU CA	8254675 A 1061247 A1		06-01-1977 28-08-1979
JP 2000026692	A	25-01-2000		NONE		
JP 02092880	A	03-04-1990		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/052303

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C3/10 C09J163/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09C C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 539 672 A (EMERY I. VALYI) 10. November 1970 (1970-11-10) Spalte 1, Zeile 70 – Spalte 2, Zeile 38 Spalte 3, Zeilen 2-26 Spalte 3, Zeilen 63-72; Beispiele I,II ----	1,11,13
X	GB 753 164 A (DONALD BEAUVOIS ALEXANDER; HENRY THOMAS CHAMBERLAIN; JOHN FRANCIS MANN) 18. Juli 1956 (1956-07-18) Seite 1, Zeilen 15-29 Seite 2, Zeile 59 – Seite 3, Zeile 18; Ansprüche; Beispiele ----	1,11,13
X	US 3 753 500 A (VOEGELI D,US) 21. August 1973 (1973-08-21) Spalte 1, Zeilen 48-62 Spalte 2, Zeile 52 – Spalte 3, Zeile 47 Spalte 4, Zeilen 35-43; Beispiele ----	1,11,13
-/-		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

13. Juli 2005

27/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Komenda, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/052303

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 929 191 A (GRAHAM ET AL) 30. Dezember 1975 (1975-12-30) Spalte 3, Zeilen 15-61; Abbildungen Spalte 5, Zeilen 16-33 Spalte 8, Zeilen 38-54; Tabelle I -----	1,11,13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 04, 31. August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 026692 A (UBE NITTO KASEI CO LTD), 25. Januar 2000 (2000-01-25) Zusammenfassung -----	1,13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 014, Nr. 294 (C-0732), 26. Juni 1990 (1990-06-26) & JP 02 092880 A (NDC CO LTD), 3. April 1990 (1990-04-03) Zusammenfassung -----	1,13

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/052303

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3539672	A	10-11-1970	CH DE FR GB JP SE	550626 A 1942392 A1 2016242 A5 1225480 A 49027922 B 348660 B		28-06-1974 26-02-1970 08-05-1970 17-03-1971 22-07-1974 11-09-1972
GB 753164	A	18-07-1956	GB	883153 A		22-11-1961
US 3753500	A	21-08-1973		KEINE		
US 3929191	A	30-12-1975	AU CA	8254675 A 1061247 A1		06-01-1977 28-08-1979
JP 2000026692	A	25-01-2000		KEINE		
JP 02092880	A	03-04-1990		KEINE		